



## Capítulo 2.

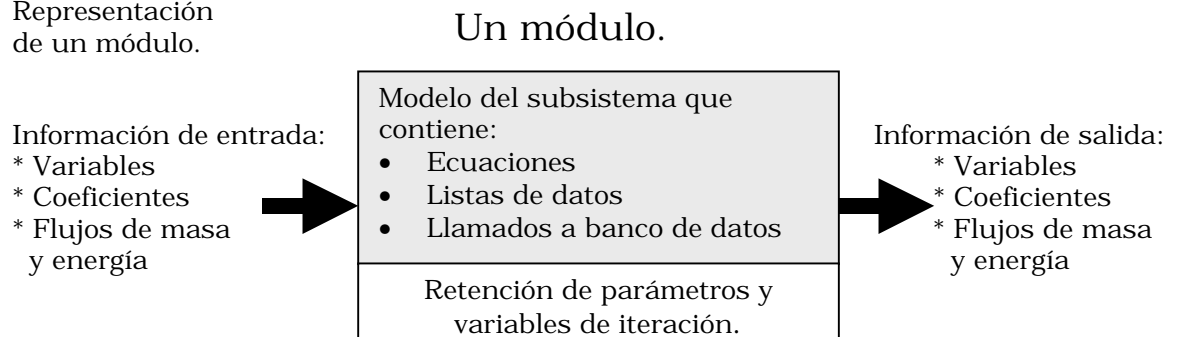
# Simulación del proceso de recuperación de azufre.

### 2.1 Resolución con el *método modular*.

Entre las metodologías seguidas por los programas creados con el fin de resolver los balances de materia y energía dentro de los procesos químicos existen dos extremos. En uno de ellos, se escribe un conjunto completo de ecuaciones que representan al proceso, donde se incluyen los balances de materia y energía, las conexiones entre unidades y las relaciones que los representan. A este método se le conoce como *simulación orientada a ecuaciones*. Las ecuaciones planteadas deben resolverse de manera simultánea mediante el empleo de diversas técnicas<sup>[6]</sup>.

En el otro extremo, el proceso se puede representar por medio de un conjunto de unidades independientes que representan operaciones unitarias. A esta forma de proceder se le conoce como *simulación modular*. Un *módulo* es un elemento individual del diagrama de flujo que se puede codificar, analizar, depurar e interpretar por sí solo y se compone de un conjunto de ecuaciones que representan el comportamiento de una unidad o subsistema. En la figura 2.1.1 se muestra la representación de un módulo.

Figura 2.1.1.  
Representación  
de un módulo.



Cada módulo contiene información sobre la unidad que representa, es decir, relaciones para el balance de materia y energía e información de las corrientes conectadas a él. Los módulos deben de estar ordenados de una manera tal que puedan transferirse entre sí la información sobre las corrientes comunes.



El concepto de *modularidad*, consiste en representar a las unidades de proceso mediante subrutinas *transportables*. Tales subrutinas se pueden ensamblar como elementos de otras subrutinas que representen a cualquier unidad del proceso. La información necesaria para simular un proceso mediante módulos es la siguiente<sup>[6]</sup>:

- La *topología* del proceso.
- Información sobre las corrientes alimentadas al proceso
- Parámetros y especificaciones de las unidades
- Criterios de convergencia

Es importante también conocer la *secuencia* en la que los módulos deben resolverse. Tanto el simulador *EQQUSS* como el *simulador Claus* emplean una estrategia modular. En el presente trabajo, siguiendo esa línea, se desarrolló un simulador modular.

## 2.2 Unidades que componen al proceso de recuperación de azufre.

### 2.2.1 El horno de reacción y la caldera

#### 2.2.1.1 Antecedentes.

El horno de reacción es simplemente un quemador conectado a una cámara de combustión a baja presión cubierta con aislante refractario. Desde el punto de vista de diseño, su función es extremadamente importante, ya que ahí ocurre la mayor parte de la conversión a azufre elemental de todo el proceso, esta es una etapa clave que tiene fuerte impacto en toda la planta.

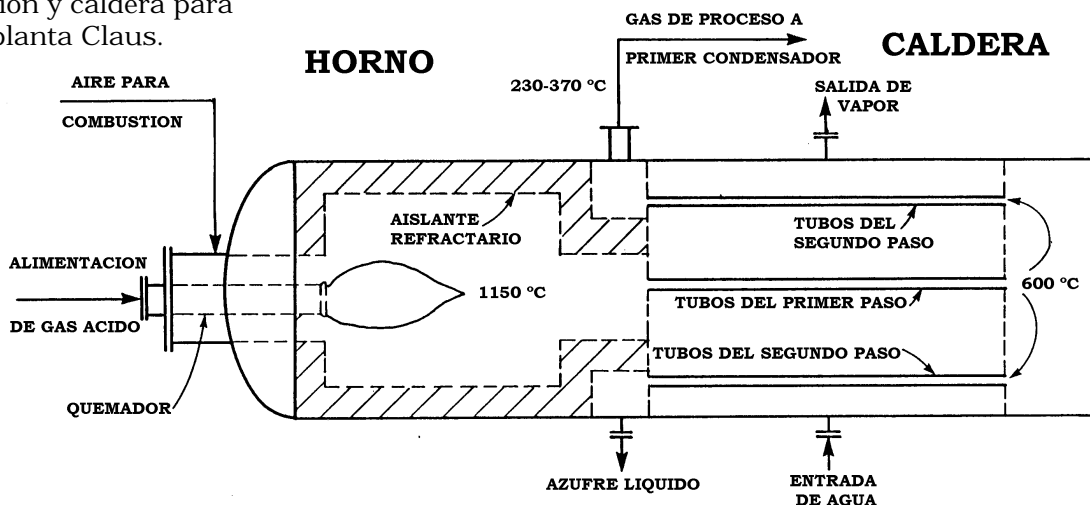
Los gases ácidos entran al horno y son oxidados en un quemador que promueve un buen mezclado y una combustión eficiente. El efluente del horno de reacción pasa a través de una caldera donde la mezcla se enfría. La caldera puede operar con uno o dos pasos, produciendo vapor por el lado de la coraza. En la figura 2.2.1 se muestra un esquema simplificado de la unidad comprendida por el horno de reacción y la caldera, con algunas temperaturas de operación típicas<sup>[11]</sup>.

Es función del horno de reacción oxidar una tercera parte del  $\text{H}_2\text{S}$  alimentado para producir el  $\text{SO}_2$  necesario en las etapas catalíticas posteriores, además de eliminar los contaminantes que se encuentren presentes en la alimentación –tales como  $\text{NH}_3$  e hidrocarburos. En la etapa térmica, se producen cantidades significativas de azufre elemental en forma de  $\text{S}_2$ . La temperatura de la flama depende básicamente de la



composición del gas ácido, altas concentraciones de combustibles como  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  e hidrocarburos tienden a elevar la temperatura, en tanto que los inertes como el  $\text{N}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  tienden a disminuirla. Típicamente la temperatura de la flama fluctúa entre  $926$  y  $1326^\circ\text{C}$ . A temperaturas inferiores a  $926^\circ\text{C}$  la flama se vuelve inestable, mientras que temperaturas entre  $1326$  y  $1627^\circ\text{C}$  son alcanzadas sólo si se usa aire enriquecido con oxígeno en un horno de reacción con un aislante especial. En el horno de reacción ocurren muchas reacciones –vea tablas 1.2.1, 1.2.2 y 1.2.3- cuya complejidad se incrementa debido a la presencia de radicales libres.

Figura 2.2.1. Arreglo típico del horno de reacción y caldera para una planta Claus.



Los hornos de reacción Claus se diseñan usualmente con un tiempo de residencia de 0.5 a 1.0 segundos. Este tiempo se considera adecuado ya que las reacciones principales son rápidas. Cuando la corriente de gas ácido contiene amoníaco, se requiere un tiempo de residencia mayor y una más alta temperatura, ya que la oxidación del amoníaco es lenta. Además del azufre elemental y de las especies que contienen azufre, tales como el  $\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{SO}_2$ , mas los productos de combustión y los inertes – $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ - otros compuestos químicos, tales como  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{COS}$  y  $\text{CS}_2$  se forman.

#### 2.2.1.2 Importancia de $\text{H}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{COS}$ y $\text{CS}_2$ .

El  $\text{H}_2$  y el  $\text{CO}$ , no contienen azufre y aparentemente no tienen importancia dentro de la simulación de la planta Claus. Sin embargo, ellos contienen respectivamente entre el 10 y el 20% del hidrógeno y del carbono que se alimenta a la planta<sup>[11]</sup>. El  $\text{H}_2$  se forma a partir de la disociación de  $\text{H}_2\text{S}$  por lo que ya no se requiere  $\text{O}_2$  para oxidar ésta cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$ . El  $\text{CO}$  se produce en parte partir de la descomposición  $\text{CO}_2$  liberando oxígeno. De aquí se concluye que la cantidad de aire necesario para el proceso Claus



no se puede calcular sólo tomando en cuenta la composición del gas ácido. La demanda real de aire cae entre dos límites, un máximo representado por la cantidad estequiométrica necesaria para la oxidación de  $1/3$  del  $H_2S$  mas los hidrocarburos y al amoniaco, y un mínimo dado por la cantidad de aire necesaria para mantener una relación 2:1 entre el  $H_2S$  y el  $SO_2$  en los productos de la oxidación sobre la base del equilibrio químico. Adicionalmente, la temperatura de la flama se reduce, debido a que las reacciones de producción de CO y  $H_2$  son endotérmicas.

También es importante la producción de COS y  $CS_2$ , ya que estos compuestos una vez formados sólo pueden hidrolizarse en el primer convertidor catalítico –como se verá mas adelante- que opera a alta temperatura, después de ello, todo este azufre no se puede recuperar y va directamente al incinerador donde se convierte en  $SO_2$  y se envía a la atmósfera. Alrededor de un 17% de los gases de cola se componen de COS y  $CS_2$ , aunque esta cantidad puede llegar hasta el 50%<sup>[11]</sup>.

De todos los equipos que forman la planta Claus, el horno de reacción es el más difícil de modelar y de diseñar, es la unidad que presenta las mayores discrepancias entre los resultados simulados y los datos de planta. Esta unidad es la más importante de todo el proceso, ya que afecta los balances de materia y energía globales.

### 2.2.1.3 Simulación calculando sólo el equilibrio químico.

La forma *clásica* de calcular las composiciones de los productos y las temperaturas en la planta Claus se basan en el cálculo del equilibrio químico. Este cálculo se puede llevar a cabo siguiendo dos caminos o *formulaciones*, la *formulación estequiométrica*, que se basa en constantes de equilibrio y la *formulación no estequiométrica* que es una minimización restringida de la energía libre de Gibbs. Ambas formulaciones son equivalentes, pero dada la cantidad de reacciones y especies químicas que existen en el proceso Claus, es mas apropiada la formulación no estequiométrica<sup>[15]</sup>.

El objetivo de la minimización de la energía libre de Gibbs es hallar el número de moles que hagan mínima la siguiente relación:

$$g = \sum_{i=1}^M n_i m_i \quad A.1.1$$



Donde  $M$  representa el número de especies en el sistema,  $g$  la energía libre de Gibbs total de la mezcla y el potencial químico  $-\mu_i$  se define por la siguiente relación:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad 2.2.1$$

La minimización de la energía libre de Gibbs está restringida por el balance de materia que se debe de cumplir en todo momento.

$$\sum_{i=1}^M a_{ki} n_i = b_k \quad k=1, 2, \dots, N \quad A.1.4$$

En la ecuación A.1.4 el coeficiente  $a_{ki}$  corresponde al número de átomos del elemento  $k$  en la especie  $i$ ,  $b_k$  es la abundancia del elemento  $k$  y  $N$  es el número de elementos presentes en el sistema. Así, la minimización de la energía libre de Gibbs es un problema de optimización restringida que puede ser resuelto por diferentes técnicas. Una de ellas es el método de los multiplicadores de Lagrange. La solución detallada al problema del cálculo del equilibrio químico se muestra en el apéndice A.

### 2.2.1.4 Limitaciones cinéticas en el horno de reacción.

El equilibrio químico predice la producción de cantidades significativas de  $H_2$  y  $CO$  en el horno de reacción. Se ha mostrado que el  $H_2$  proviene principalmente de la descomposición térmica del  $H_2S$  que ocurre a temperaturas superiores a  $900^\circ C$ . En el caso del  $CO$  se ha mostrado que este se genera principalmente a partir  $CO_2$  por la reacción con  $H_2S$  y/o la descomposición de  $CO_2$ . En todos los casos las composiciones calculadas en el equilibrio dan como resultado una cantidad mayor de  $H_2$  y de  $CO$  que la observada en planta. También se ha mostrado de manera indirecta, que la producción de  $CO$  se incrementa con la temperatura, lo que apoya la teoría de que este se genera principalmente a partir de la desintegración del  $CO_2$ .

A principios de la década de los 90, la empresa *Western Research* fue capaz de obtener muestras de los productos que salen del horno de reacción antes de entrar a la caldera. Hasta antes de esta fecha, todas las muestras con la que se contó para fines de estudio se tomaron del efluente de la caldera. Estas muestras se consideraban representativas de lo que ocurre en el horno de reacción, salvo por algunas reacciones cuya velocidad se hace rápidamente insignificante –la reacción se *bloquea* <sup>[11]</sup>. Basados en el hecho de que en la caldera la corriente gaseosa se enfría de



una temperatura entre 900 y 1600°C a una temperatura entre 160 y 315°C en un tiempo entre 0.3 y 1.5 segundos, existe una alta probabilidad de que el  $H_2$  y el  $S_2$  reaccionen para formar  $H_2S$ .

Después de muchas pruebas, se ha mostrado que la concentración de  $H_2$  determinada en el efluente de la caldera es significativamente menor que la concentración en el horno de reacción, lo que es consistente con la reasociación de  $H_2$  con  $S_2$  para formar  $H_2S$ . La cantidad de  $H_2$  consumida en la caldera fluctúa entre el 26 y el 51% de lo producido en el horno, en tanto la concentración de  $H_2$  en el efluente del horno, es en todos los casos, menor que el 80% de lo predicho por el equilibrio químico. La cantidad de CO producida en el horno de reacción, que se consume en la caldera al reaccionar con el  $S_2$  para producir COS, varía entre 29 y 37%. La cantidad de CO que sale de la caldera es menor que el 85% predicho por el equilibrio químico. Como entre el 93 y el 98% del carbón que se alimenta va en forma de  $CO_2$ , se concluye que este es la fuente principal del CO. Estos resultados muestran que la recombinación se favorece a la baja temperatura de la caldera. *Western Research* reporta que la desaparición de CO se balancea con la aparición de COS, producido por la reacción de CO con  $S_2$  que es muy rápida y no tan fácil de bloquear. En el estudio de *Western Research* se atribuye la desaparición del CO a la formación de COS, por lo que la mayor cantidad se produce en la caldera no en el horno de reacción<sup>[11]</sup>.

El cálculo del equilibrio químico muestra que se producen cantidades insignificantes de COS y  $CS_2$  en el horno de reacción. Esto es lógico, ya que si se provee del tiempo de residencia suficiente para alcanzar el equilibrio, las reacciones de hidrólisis –que son más lentas que la combustión– alcanzarán altas conversiones de COS y  $CS_2$  a  $H_2S$ . Las cantidades significativas de COS que se detectan en el efluente de la caldera se deben a que la mayor parte de este de forma de manera posterior, y a que las reacciones de hidrólisis son lentas y generalmente se bloquean en la caldera antes de alcanzar una conversión significativa. Las reacciones de hidrólisis de COS y  $CS_2$  se muestran en la tabla 1.2.3 en las posiciones 8 y 21. Los balances de materia basados en muestras tomadas en el efluente de la caldera, muestran que se tienen concentraciones de COS y  $CS_2$  que son sustancialmente mayores a las predichas por el cálculo del equilibrio en el horno de reacción. Aun cuando la mayoría del COS se forma aparentemente en la caldera, la concentración de COS en el efluente del horno de reacción es mayor a lo que predice el equilibrio químico.

Los altos niveles del COS aparecen en conjunción con altos niveles de CO, cuya producción se atribuye a la presencia de  $CO_2$ . Esto respalda el argumento de que la reacción entre CO y azufre elemental es la principal



fuelle de COS, esto se muestra en la reacción 3 y 4 de la tabla 1.2.3. Otras muchas reacciones posibles se muestran en la tabla 1.2.3.

La producción de  $\text{CS}_2$  se relaciona con la presencia de hidrocarburos en la alimentación. Esta suposición se respalda por la producción comercial de  $\text{CS}_2$  a partir de hidrocarburos saturados y azufre elemental mediante las reacciones 16 y 17 de la tabla 1.2.3. También se ha mostrado indirectamente que la formación de COS y  $\text{CS}_2$  en el horno de reacción es función de la temperatura de la flama. La concentración de  $\text{CS}_2$  aparentemente decrece cuando la temperatura se incrementa. Este hecho no es muy claro y se atribuye o bien a que se forma menos  $\text{CS}_2$  o a que una vez formado se hidroliza rápidamente. La concentración de COS alcanza un nivel máximo y decrece con el incremento de la temperatura. Se concluye que en el horno de reacción, el  $\text{CS}_2$  es relativamente fácil de formar y de hidrolizar, en tanto que el COS es lento en su formación y muy difícil de hidrolizar una vez formado. Así, la formación de COS y  $\text{CS}_2$  es función de la composición de la alimentación, la temperatura de la flama y de los tiempos de residencia<sup>[11]</sup>.

### 2.2.1.5 Correlaciones empíricas.

En 1974 Fischer<sup>[3]</sup> presentó unos nomogramas para calcular el porcentaje en volumen de los compuestos en mayor proporción en el efluente del horno de reacción Claus. Estos diagramas están en función de la composición de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , se asume que la composición de  $\text{H}_2\text{O}$  se mantiene en un 5.6% en volumen. Fischer asume reacciones particulares para la formación de los diferentes productos.

Los nomogramas se generaron basados en constantes de equilibrio a presión constante y entalpías de formación de gases ideales, con excepción del nomograma de  $\text{CS}_2$  que fue corregido con el fin de representar la información de planta de manera adecuada. Las concentraciones medidas para  $\text{CS}_2$  fueron hasta 200 veces las concentraciones calculadas. Según el autor los nomogramas representan de manera aceptable la operación de plantas comerciales aunque no se proporcionan en el trabajo comparaciones o referencias. En las tablas 2.2.1 y 2.2.2 se muestran los ajustes a los nomogramas de Fischer que se emplean en este trabajo<sup>[18]</sup>.



## Capítulo 2. Simulación del proceso de recuperación de azufre.

Tabla 2.2.1.  
Ajuste a los  
nomogramas de  
Fischer para  
COS y CS<sub>2</sub>.

$$\begin{aligned}XCOS = & 0.5527707 + 0.2411337E-01X_1 + 0.1665014E-01X_2 \\& - 0.5366589E-03X_1^2 - 0.2098472E-02X_2^2 \\& + 0.2319453E-05X_1^3 + 0.3417893E-04X_2^3 \\& - 0.8989751E-03X_1X_2 + 0.8299466E-05X_1^2X_2 \\& + 0.2574604E-04X_1X_2^2 - 0.1222054E-06X_1^2X_2^2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}XCS_2 = & 0.4119573 - 0.2091564E-01X_1 - 0.4534771E-01X_2 \\& + 0.3874792E-03X_1^2 + 0.1515525E-02X_2^2 \\& - 0.2224218E-05X_1^3 + 0.1490550E-05X_2^3 \\& + 0.1533786E-02X_1X_2 - 0.1164956E-04X_1^2X_2 \\& - 0.4548239E-04X_1X_2^2 + 0.3382924E-06X_1^2X_2^2\end{aligned}$$

Donde :

X<sub>1</sub> : Por ciento volumen de H<sub>2</sub>S en gas ácido -base húmeda.

X<sub>2</sub> : Por ciento volumen de CH<sub>4</sub> en gas ácido -base húmeda.

XCOS : Por ciento volumen de COS en gas de proceso.

XCS<sub>2</sub> : Por ciento volumen de CS<sub>2</sub> en gas de proceso.

Tabla 2.2.2.  
Ajuste a los  
nomogramas de  
Fischer para H<sub>2</sub>  
y CO<sup>[17]</sup>.

$$\begin{aligned}xH_2 = & \exp(-11.6087 + 15.6296x_1 + 50.409x_2 - 13.2062x_1^2 - \\& 107.956x_2^2 - 66.45x_1x_2 + 4.8116x_1^3 + \\& 74.1715x_2^3 + 25.8305x_1^2x_2 + 67.3687x_1x_2^2)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}xCO = & 0.001517 - 0.02975x_1 + 0.1003x_2 + 0.09735x_1^2 + \\& 0.4129x_2^2 + 0.5854x_1x_2 - 0.07284x_1^3 - 0.9625x_2^3 - \\& 0.1797x_1^2x_2 - 0.3267x_1x_2^2\end{aligned}$$

Donde :

x<sub>1</sub> : Fracción mol de H<sub>2</sub>S en gas ácido -base húmeda.

x<sub>2</sub> : Fracción mol de CH<sub>4</sub> en gas ácido -base húmeda.

xCOS : Fracción mol de COS en gas de proceso.

xCS<sub>2</sub> : Fracción mol de CS<sub>2</sub> en gas de proceso.

En 1985, Sames y Paskall de la empresa *Western Research*, presentaron una serie de correlaciones empíricas que predicen las composiciones de CO, H<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub> y azufre -como S<sub>1</sub>- en el efluente de un horno de reacción cinéticamente limitado. Las correlaciones son resultado del ajuste de datos de planta. Las plantas investigadas fueron tanto de configuración en flujo directo, como de procesamiento en flujo dividido, con gases ácidos de entre 8 y 98% mol de H<sub>2</sub>S de concentración y contenido de hidrocarburos entre 0.1 y 5.0% mol. Las correlaciones muestran que el equilibrio no se alcanza en el horno de reacción. También se muestra que no es posible modelar cinéticamente el reactor, debido a que no se tiene





una lista completa de las reacciones que ocurren y porque para las reacciones que se sabe que ocurren, no se disponen de expresiones de velocidad de reacción. Las correlaciones *Western Research* se muestran en la tabla 2.2.3<sup>[11]</sup>.

Tabla 2.2.3.  
Las correlaciones  
*Western Research*.

|   |
|---|
| $R(\text{CO}) = \text{fracción de carbón que entra al horno y forma CO}$<br>$R(\text{CO}) = 0.002A^{0.0345} \exp(4.53A)$  |
| $R(\text{H}_2) = \text{fracción de H}_2\text{S que entra al horno y se descompone en H}_2 \text{ y S}$<br>$R(\text{H}_2) = 0.056 - 0.024$   |
| $R(\text{COS}) = \text{fracción de carbón que entra al horno y forma COS}$<br>$R(\text{COS}) = 0.01 \tan_{\text{deg}}(100A) \text{ para } 0 \leq A \leq 0.86$<br>$R(\text{COS}) = 0.143 \text{ para } A > 0.86$ |
| $R(\text{CS}_2) = \text{fracción de carbón en hidrocarburos que entra al horno y forma CS}_2$<br>$R(\text{CS}_2) = 2.6A^{0.971} \exp(-0.96A)$   |
| $R(\text{S}) = \text{fracción de H}_2\text{S que entra al horno y forma azufre elemental}$<br>$R(\text{S}) = 1.58A^{1.099} \exp(-0.73A)$  |
| Donde A es la fracción mol de H <sub>2</sub> S en el gas ácido, dado en base seca.  |

### 2.2.1.6 Estudios cinéticos en el horno de reacción

Dowling y colaboradores (1990), investigadores del *Alberta Sulpur Research* de la Universidad de Calgary, estudiaron la cinética de *una sola reacción*, la reacción reversible entre H<sub>2</sub> y S<sub>2</sub> para formar H<sub>2</sub>S -reacción 22 de la tabla 1.2.2. Ahí se concluye que la reacción es muy rápida y se muestra que la baja temperatura favorece la reacción directa, mientras que la alta temperatura favorece la reacción inversa, es decir, la descomposición térmica de H<sub>2</sub>S. Entonces, el consumo de H<sub>2</sub> se vuelve más significativo que la descomposición de H<sub>2</sub>S a la temperatura que predomina en la caldera, fenómeno opuesto a lo que ocurre en el horno de reacción. Los autores también formularon una expresión de velocidad para la reacción y evaluaron los factores de frecuencia y las energías de activación. La reacción directa es de primer orden respecto a H<sub>2</sub> y S<sub>2</sub>, es decir global de segundo orden, mientras que la reacción inversa es de primer orden respecto a H<sub>2</sub>S. Se concluyó también que al enfriar súbitamente los gases que abandonan el horno de reacción, se puede maximizar la producción de S<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en el horno, el enfriamiento de 1300°C hasta 600°C en un tiempo del orden de 0.05 segundos es necesario para preservar hasta el 80% del H<sub>2</sub> inicial<sup>[11]</sup>.



### 2.2.1.7 Simulación del horno de reacción.

Para simular al horno de reacción se considera que este se comporta como un reactor adiabático. Para calcular las composiciones en el equilibrio se efectúa una *minimización modificada de la energía libre de Gibbs*, tal como se detalla en el Apéndice A. Se imponen restricciones adicionales a las especies cuya producción se ve alterada por la presencia de especies cuya producción o consumo ocurre a través reacciones limitadas cinéticamente, tales como COS, CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CO. Las restricciones adicionales se establecen fijando el número de moles en el *equilibrio modificado* para estas cuatro especies. Las restricciones se calculan mediante métodos alternos tales como el ajuste a los nomogramas de Fischer y las correlaciones *Western Research* mostradas en la sección 2.2.1.5. El programa tiene la capacidad de calcular las restricciones adicionales por medio de las correlaciones mencionadas, o bien el número de moles puede calcularse en el equilibrio sin imponer ninguna restricción adicional.

Si bien el horno de reacción es un reactor adiabático, con el fin de apegar los resultados de la simulación con los datos de planta, se puede ajustar la temperatura de flama mediante un factor llamado *índice térmico* cuya definición se establece a continuación.

$$a_{\text{térmico}} = \frac{t_{\text{operación}} - t_{\text{entrada}}}{t_{\text{adiabática}} - t_{\text{entrada}}} \quad 2.2.2$$

### 2.2.1.8 Simulación de la caldera.

El módulo que simula a la caldera hace uso de tres parámetros con el fin de representar la reacción entre las especies químicas debido al descenso de temperatura dentro de la caldera. Estos parámetros son las *temperaturas de bloqueo*, e indican la temperatura en que el componente seleccionado se excluye del cálculo del equilibrio químico, con lo que se *bloquean* todas las reacciones en que esta especie participa. Se establecen temperaturas de bloqueo para tres componentes, H<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>S. Por encima de la temperatura de bloqueo, la especie seleccionada participa en el equilibrio químico, en tanto que por debajo de la temperatura de bloqueo el número de moles de la especie seleccionada se mantiene constante.

Los valores asignados a las temperaturas de bloqueo son producto de la experiencia en la operación de plantas de recuperación de azufre, y pueden servir como parámetros para el ajuste entre los datos de planta y los resultados de la simulación. En la literatura<sup>[2]</sup> se recomiendan los siguientes valores para las temperaturas de bloqueo: para H<sub>2</sub> de 1038°C,



para CO de 1093°C y para H<sub>2</sub>S de 56°C debajo de la temperatura de entrada a la caldera. A falta de otra referencia, los valores citados se emplean como valores por omisión. Adicionalmente, a pesar de que los estudios muestran que el COS se forma en la caldera y no en el horno de reacción, se considera que todo el COS y el CS<sub>2</sub> se forman en el horno de reacción y que la cantidad producida no cambia dentro de la caldera. Esto, debido a que en la caldera se recurre al cálculo del equilibrio químico que no predice la formación significativa de COS y CS<sub>2</sub> a bajas temperaturas. La única forma de representar la formación de COS y CS<sub>2</sub> es mediante las ecuaciones empleadas en el horno de reacción.

### 2.2.2 Simulación de los convertidores catalíticos.

En los convertidores catalíticos se convierte una cantidad extra de azufre, adicional a la producida en la etapa térmica. Una función importante de los convertidores catalíticos –específicamente del primero–, es la hidrólisis del COS y CS<sub>2</sub> formados en la etapa térmica, las reacciones de hidrólisis para estos compuestos se muestran en la tabla 1.2.3 en las posiciones 8 y 21 respectivamente. El equilibrio químico para estas reacciones se favorece termodinámicamente a baja temperatura, pero se ha mostrado que la conversión es casi completa sólo a una temperatura cercana a los 370°C<sup>[8]</sup>, donde la velocidad de reacción se incrementa con la temperatura. Generalmente se asume que el COS y el CS<sub>2</sub> sufren una hidrólisis rápida a H<sub>2</sub>S a una temperatura entre 315 y 370°C en la presencia de un catalizador. Así entonces, si se opera el primer convertidor a una temperatura suficientemente alta, se puede alcanzar una conversión alta para la reacción de hidrólisis de COS y CS<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>S.

Los catalizadores que se emplean normalmente en el proceso Claus son tanto de bauxita natural en forma granular como de alúmina en forma de pastillas o esferas. Para plantas de alta eficiencia, se prefiere alúmina de alta actividad. Es importante que el catalizador tenga resistencia al desgaste y a la relativamente alta temperatura a la que se expone durante los procesos de regeneración. Además, dado que el proceso Claus opera a bajas presiones –entre 270 y 620 mmHg man– la forma geométrica del catalizador debe ser tal que no provoque caídas de presión excesivas<sup>[8]</sup>.

Para la simulación de los convertidores catalíticos, se considera que se comportan como reactores adiabáticos. Tal como se hizo con la etapa térmica, en la etapa catalítica también se recurre a una *minimización modificada de la energía libre de Gibbs* con el fin de representar de manera adecuada las limitaciones cinéticas existentes en los convertidores catalíticos, relacionadas con las reacciones de hidrólisis de COS y CS<sub>2</sub>. Los modelos cinéticos empleados para representar la hidrólisis de COS y CS<sub>2</sub>,



son los propuestos por Kerr y Paskall<sup>[18]</sup> y se muestran en las ecuaciones siguientes.

$$\frac{d[CO_2]}{dz} = -A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \frac{[CO_2]}{V_a} \quad 2.2.3$$

$$\frac{d[CS_2]}{dz} = -A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \frac{[CS_2]}{V_a} \quad 2.2.4$$

En las ecuaciones 2.2.3 y 2.2.4,  $y$  es la fracción hueca disponible del lecho catalítico,  $V_a$  es la velocidad lineal aparente -velocidad superficial- del gas,  $z$  es la profundidad del catalizador en el reactor,  $A_1$  y  $A_2$  son los factores preexponenciales,  $E_1$  y  $E_2$  son las energías de activación. Las ecuaciones 2.2.3 y 2.2.4 se pueden reescribir de la siguiente forma:

$$\frac{dY_1}{dZ} = -k_1 t \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) Y_1 \quad 2.2.5$$

$$\frac{dY_2}{dZ} = -k_2 t \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) Y_2 \quad 2.2.6$$

En donde  $Y_1$  se define como  $[CO_2]/[CO_2]_{entrada} = (1-X_1)$ ,  $X_1$  es la conversión de  $CO_2$  en la reacción de hidrólisis. Similarmente  $Y_2$  se define por la relación  $[CS_2]/[CS_2]_{entrada} = (1-X_2)$ ,  $X_2$  es la conversión de  $CS_2$ . El término  $Z$  se define como  $z/L$  donde  $L$  es la longitud del reactor,  $t$  se define como  $L/V_a$ ,  $k_1$  se define como  $yA_1$  y  $k_2$  se define como  $yA_2$ .

Las constantes  $k_1$ ,  $E_1$ ,  $k_2$  y  $E_2$  son propias de cada catalizador. En este trabajo se supone que el catalizador cargado en los convertidores Claus es de bauxita de malla 2-4. Para este catalizador  $k_1=44.58 \text{ seg}^{-1}$ ,  $E_1=5685 \text{ cal/mol}$ ,  $k_2=32.09 \text{ seg}^{-1}$  y  $E_2=5941 \text{ cal/mol}$ . Típicamente el tiempo de residencia aparente,  $t$ , es de 5 segundos para los convertidores Claus<sup>[18]</sup>.

Para modelar al reactor se supone que este se comporta como un reactor adiabático en flujo tapón unidimensional con un perfil lineal de temperatura<sup>[18]</sup>.

$$T = T_{entrada} + Z(T_{salida} - T_{entrada}) \quad 2.2.7$$

Combinando las ecuaciones 2.2.5, 2.2.6 y 2.2.7 resulta un sistema de ecuaciones diferenciales de cuya solución se conoce la fracción remanente - $Y$ - de  $CO_2$  y  $CS_2$  en las reacciones de hidrólisis. Las otras dos especies con limitaciones cinéticas,  $H_2$  y  $CO$ , se mantienen constantes en el cálculo del equilibrio químico, ya que no se consumen ni producen de manera



significativa durante la operación. Sólo en el primer convertidor se hace uso de las ecuaciones cinéticas para calcular la hidrólisis de COS y CS<sub>2</sub>, en el resto de los convertidores catalíticos, el número de moles de estas especies se mantiene constante.

En la figura 1.2.1 se muestra que la conversión a azufre elemental en la región catalítica aumenta al disminuir la temperatura. Por ello se busca que la temperatura de operación de los convertidores catalíticos sea baja, a excepción de primero, teniendo como límite la temperatura en la que el azufre alcanza su punto de rocío. Idealmente, la temperatura de salida de los convertidores debiera ser igual a la del punto de rocío del azufre<sup>[13]</sup>, en la realidad aun pequeñas variaciones en las condiciones de operación tienen como consecuencia que el azufre se deposite sobre el catalizador desactivándolo. Por ello es preferible operar a una temperatura superior a la del punto de rocío del azufre. En una planta bien controlada se opera entre 3 y 14°C encima del punto de rocío, 8°C arriba del punto de rocío se considera un margen conservador<sup>[13]</sup>.

Conforme el catalizador se desactiva, la temperatura de salida es inferior a la temperatura de reacción adiabática debido a la disminución en la producción de azufre elemental. Con el fin de modelar este hecho, se define un factor de ajuste, el *índice cinético*, definido de manera similar al índice térmico de la ecuación 2.2.2, que tiene como fin modelar la desactivación del catalizador.

### 2.2.3 Simulación de los condensadores de azufre.

La mezcla gaseosa que se alimenta a los condensadores se trata como una mezcla vapor-gas, donde el azufre se considera *vapor*, ya que es el componente que se encuentra relativamente cerca de la temperatura de condensación a la presión del sistema, y el resto de los componentes se consideran *gases* ya que se encuentran relativamente sobrecalentados. Se hace uso de la definición de humedad absoluta de Grosvenor, mostrada en la ecuación siguiente, dada en función de presiones parciales, donde *A* es el vapor y *B* es el gas <sup>[16]</sup>.

$$Y = \frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A}{p_B} = \frac{p_A}{p_{total} - p_A} \frac{\text{moles de vapor}}{\text{moles de gas}} \quad 2.2.8$$

En la saturación, la presión parcial del vapor en la mezcla vapor-gas -*p<sub>A</sub>*- es igual a la presión de vapor -*p<sup>o</sup><sub>A</sub>*- a la temperatura del sistema. Tal como se mencionó en el primer capítulo, el azufre en fase vapor se compone de



una mezcla de polímeros que van desde  $S_2$  hasta  $S_{10}$ . Por ello es necesario contar con una ecuación que represente la presión *total* de vapor ejercida por el líquido, el cual dicho sea de paso, es exclusivamente  $S_8$ . Para calcular la presión de vapor del azufre se hace uso de la ecuación de Meisen y Bennet que cubre un intervalo de temperaturas entre el punto de fusión ( $119^\circ\text{C}$ ) y la temperatura crítica del azufre ( $1040^\circ\text{C}$ ). La ecuación de Meisen y Bennet es producto del ajuste hecho a datos experimentales de varios autores. Con una excepción, la diferencia entre el valor experimental y el valor predicho por la ecuación es menor que 4.5% y generalmente menor a 3%. La excepción ocurre a  $1000^\circ\text{C}$  en donde se reporta una presión de vapor experimental de 144.5 atm en tanto que la ecuación predice una presión de vapor de 157.1. Probablemente la medición de esa presión de vapor sea inexacta, ya que no coincide con la dada por otros autores. La ecuación de Meisen y Bennet para la presión de vapor del azufre se muestra en la tabla siguiente<sup>[10]</sup>.

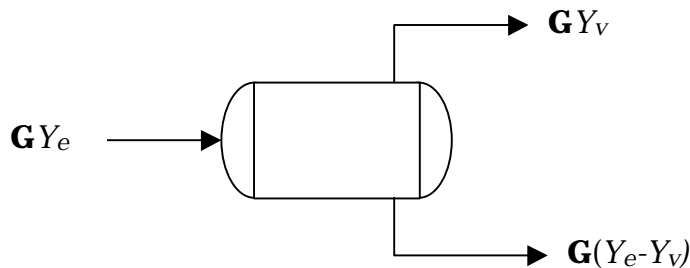
Tabla 2.2.4.  
Ecuación de presión  
de vapor de Miesen y  
Bennet <sup>[9]</sup>

|   |
|---|
| $\ln(p_{\text{azufre}}^o) = a + bT + c/T + d/T^2$   |
| <p>Donde :</p> <p><math>a = -1.61732</math></p> <p><math>b = 0.00542412</math></p> <p><math>c = 1439.83</math></p> <p><math>d = -2208.580</math></p> <p>La presión de vapor en atm y la temperatura en K.</p> |

Dentro de los condensadores ocurre el siguiente fenómeno: la mezcla inicia su condensación en la corriente gaseosa en lugar de la superficie de los tubos, lo que provoca la formación de una *niebla* producto de la aglutinación de partículas muy pequeñas de azufre y del arrastre de azufre líquido por la corriente gaseosa. La niebla una vez formada es difícil de retener con mallas o coalescedores debido al tamaño de las partículas<sup>[13]</sup>. En consecuencia, se debe de agregar al azufre no condensado calculado por el equilibrio, el azufre arrastrado por la corriente gaseosa. Esta corrección se hace mediante un parámetro, la *fracción arrastrada*, que se incorpora en las ecuaciones del balance de masa. Esta fracción arrastrada corresponde a la fracción del azufre que condensa según el equilibrio, pero es arrastrado por razones puramente mecánicas. La cantidad de azufre arrastrado no puede calcularse, es un valor producto de la experiencia, es un parámetro que puede usarse como factor de ajuste entre los datos de planta y la simulación, ya que en la práctica no existen valores disponibles para este parámetro<sup>[9]</sup>. A continuación se muestra el balance de materia para el condensador.



Figura 2.2.2  
Balance de  
materia en el  
condensador.



Fracción de azufre recuperado:

$$f_v = Y_v / Y_e \quad 2.2.9$$

$$f_l = (Y_e - Y_v) / Y_e = 1 - f_v \quad 2.2.10$$

Balance de azufre considerando arrastre:

$$n_i^l = (1 - f_v) (1 - f_a) n_i^e \quad 2.2.11$$

$$n_i^v = f_v n_i^e + (1 - f_v) f_a n_i^e \quad 2.2.12$$

Aquí **G** representa al flujo de gas seco, *v* la corriente vapor y *l* la corriente líquida. El término  $n_i$  corresponde a los moles de las especies  $S_2$ ,  $S_6$  y  $S_8$  en la fase vapor o líquido. La fracción arrastrada se denota por el término  $f_a$ . El balance de energía para el condensador se muestra a continuación:

$$Q = H_v + H_l - H_e \quad 2.2.13$$

Para las mezclas vapor-gas, las entalpías por mol de gas seco se calculan según la ecuación siguiente.

$$H' = H_B \Big|_{t_{ref}}^t + Y \left( H_A \Big|_{t_{roc}}^t + \lambda_{t_{roc}} + H_A \Big|_{t_{ref}}^{t_{roc}} \right) \quad 2.2.14$$

En la ecuación 2.2.14,  $t_{ref}$  es la temperatura de referencia para el cálculo de las entalpías,  $t_{roc}$  es la temperatura de rocío de mezcla,  $\lambda_{t_{roc}}$  es el calor latente de vaporización del vapor a la temperatura de rocío y  $t$  es la temperatura de la mezcla<sup>[16]</sup>. La temperatura de rocío puede calcularse al resolver en  $t$  la ecuación 2.2.15, en donde  $Y_s$  es la humedad de saturación, calculada como el cociente entre los moles de vapor y los moles de gas seco.

$$f(t) = p_A^o(t) - Y_s (p_{total} - p_A^o(t)) = 0 \quad 2.2.15$$



## 2.3 Herramienta de análisis: módulos de análisis y control.

### 2.3.1 Módulos de análisis

Las unidades descritas en esta sección, si bien no forman parte del proceso de recuperación de azufre, son extensiones que se incluyen en el modelo de la planta con el fin auxiliar al usuario en su análisis. El módulo de análisis es una unidad que tiene como fin efectuar un análisis de sensibilidad de variable. En él, se selecciona una variable de la planta Claus, tal como el flujo de aire suministrado a la planta o la fracción de división de alguna corriente, y se varía dentro de intervalo con incrementos regulares. Mientras se hace esta variación se monitorean otras variables dentro de la planta con el fin de observar el efecto.

Sirva el siguiente como ejemplo de la utilidad de un módulo de análisis: se desea observar el efecto de variar el flujo de aire suministrado a la planta sobre la recuperación global de azufre. En este caso la variable manipulada es el flujo de la corriente de aire y la variable monitoreada es la recuperación global de azufre. Una vez terminado el análisis se tiene en forma de tabla el efecto de la variación de una variable en la otra.

### 2.3.2 Módulos de control.

Los módulos de control son una extensión natural de los módulos de análisis. El módulo de control permite establecer el valor de una variable mediante la manipulación de otra variable perteneciente al modelo de la planta. Al igual que el módulo de análisis, existe una variable monitoreada cuyo valor se desea establecer y una variable manipulada que se varía para llegar a este fin. Este proceso es iterativo, para la solución del problema se aplica el método de la secante.

